

XP-002287057

AN - 2001-141294 [15]

AP - JP19990098291 19990406

CPY - TODA

DC - A14 A60 E33

FS - CPI

IC - C08K3/26 ; C08K5/07 ; C08K5/098 ; C08K5/10 ; C08K5/524 ; C08K9/02 ;
C08L27/06

MC - A04-E01 A08-A04A E34-B04 E34-C03 E35-C E35-U05 E35-V E35-W

M3 - [01] A212 A313 A940 C101 C106 C108 C530 C550 C730 C801 C802 C805 C807
M411 M720 M781 M904 M905 N104 N513 N514 Q130 Q622 R036; R06086-K
R06086-P R06086-U R19862-K R19862-P R19862-U

- [02] A212 A313 A940 C101 C106 C108 C530 C550 C730 C801 C802 C805 C807
M411 M720 M781 M904 M905 N104 N513 N514 Q130 Q622 R036; RA09HY-K
RA09HY-P RA09HY-U

- [03] A212 A313 A424 A426 A427 A428 A430 A940 A960 A980 C017 C100 C101
C106 C108 C316 C550 C710 C720 C801 C802 C804 C805 C807 J011 J171 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231
M232 M233 M262 M280 M281 M320 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M630 M720
M781 M904 M905 N104 N513 N514 Q130 Q622 R036; 0033-21701-K
0033-21701-P 0033-21701-U

PA - (TODA) TODA KOGYO KK

PN - JP2000290451 A 20001017 DW200115 C08L27/06 008pp

PR - JP19990098291 19990406

XA - C2001-041818

XIC - C08K-003/26 ; C08K-005/07 ; C08K-005/098 ; C08K-005/10 ; C08K-005/524 ;
C08K-009/02 ; C08L-027/06

AB - JP2000290451 NOVELTY - Magnesium aluminum group hydro talcite type
particle powder has diameter of 0.1-1 μ m and thickness of 0.02-0.08
 μ m, and contains 0.001-0.008 times of zinc by molar ratio for total
number of moles of magnesium and aluminum. The particle powder has
heat resistance time measured for 4 hours or more.

- DETAILED DESCRIPTION - Magnesium aluminum group hydro talcite type
particle powder has diameter of 0.1-1 μ m and thickness of 0.02-0.08
 μ m, and contains 0.001-0.008 times of zinc by molar ratio for total
number of moles of magnesium and aluminum. The particle powder has
heat resistance time measured for 4 hours or more. (In weight parts)
hydrotalcite type particle powder (3), vinyl chloride resin (100) of
degree of polymerization 1300, diethylphthalate (50), calcium stearate
(2), zinc stearate (0.4), 1,3-diphenyl-1,3propane dione (0.2) and
diethyl phosphite (0.5) are mixed, kneaded and passed through hot roll
at 155 deg. C for 3 minutes and at roll interval of 0.75 mm, to obtain
a sheet. The sheet is subjected to pressure application process with
hot press at 160 deg. C under pressure of 100 kg/cm² for 1 minute at
press interval of 1.5 mm and throughput of 35 g, and sheet piece of
1.5 mm thickness was obtained. The obtained sheet piece (20 mm
asterisk 20 mm) is introduced into oven of 180 deg. C in air. The time
required for blackening of the whole sheet piece, is the heat
resistance time. INDEPENDENT CLAIMS are also included for the
following: (i) chlorine containing resin stabilizer which consists of
Mg-Al group hydro talcite type particle powder; (ii) manufacture of
Mg-Al group hydro talcite type particle powder which involves mixing

alkaline aqueous solution containing anion, magnesium salt aqueous solution and aluminum salt aqueous solution, adding 0.02-0.25 moles of zinc salt aqueous solution for total number of moles of Mg and Al to the mixed solution, and aging at 60-105 deg. C, at a pH of 10-14.

- USE - As a stabilizer for chlorine containing resin (claimed).
- ADVANTAGE - The Mg-Al group hydro talcite type particle powder has excellent heat resistance, thickness and large diameter.

- (Dwg.0/0)

CN - R06086-K R06086-P R06086-U R19862-K R19862-P R19862-U RA09HY-K
RA09HY-P RA09HY-U 0033-21701-K 0033-21701-P 0033-21701-U

IW - MAGNESIUM GROUP HYDRO TYPE PARTICLE POWDER CHLORINE CONTAIN RESIN
SPECIFIC HEAT RESISTANCE TIME DIAMETER THICK CONTAIN ZINC MAGNESIUM

IKW - MAGNESIUM GROUP HYDRO TYPE PARTICLE POWDER CHLORINE CONTAIN RESIN
SPECIFIC HEAT RESISTANCE TIME DIAMETER THICK CONTAIN ZINC MAGNESIUM

NC - 001

OPD - 1999-04-06

ORD - 2000-10-17

PAW - (TODA) TODA KOGYO KK

TI - Magnesium aluminum group hydro talcite type particle powder used as stabilizer of chlorine containing resin, has specific heat resistance time, diameter and thickness, and contains zinc, magnesium and aluminum

A01 - [001] 018 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D69 D82 CI 7A ;
H0000 ; H0011-R ; P1796 P1809

- [002] 018 ; ND00

- [003] 018 ; R06086 D00 F44 H- C- 4A O- 6A Al 3A Mg 2A ; A999 A759 ;
L9999 L2835 ; S9999 S1514 S1456 ; B9999 B5209 B5185 B4740 ; B9999
B5243-R B4740 ; A999 A486-R ; B9999 B4682 B4568

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290451

(P2000-290451A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/26		C 0 8 K 3/26	
5/07		5/07	
5/098		5/098	
5/10		5/10	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-98291	(71) 出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年4月6日 (1999. 4. 6)	(72) 発明者	小林 育也 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
		(72) 発明者	本名 虎之 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
		(72) 発明者	片元 勉 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸 田工業株式会社創造センター内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末、塩素含有樹脂安定剤及びMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、板面径が大きく、適度な厚みを有し、塩素含有樹脂の安定剤として好適なMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を提供する。

【解決手段】 板面径が大きく、適度な厚みを有し、塩素含有樹脂の安定剤として好適なMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末とは、板面径が0.1~1.0μmであり、厚みが0.02~0.08μmであって、亜鉛がMg及びA1の合計モル数に対してモル比で0.0010~0.0080含有しているMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末であって、該粒子粉末を塩化ビニル樹脂100重量部に対して3重量部混合して作成した樹脂シートを180℃で加熱した場合の耐熱時間が4時間以上であるMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 板面径が0.1～1.0μmであり、厚みが0.02～0.08μmであって、亜鉛がMg及びAlの合計モル数に対してモル比で0.0010～0.0080含有しているMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末であって、該粒子粉末を下記測定方法で測定した耐熱時間が4時間以上であることを特徴とするMg

ハイドロタルサイト型粒子粉末：
塩化ビニル樹脂（重合度1300）

（商品名：TK-1300、信越化学製）：
フタル酸ジエチルヘキシル（DOP、大八化学製）：
ステアリン酸カルシウム（一級試薬）：
ステアリン酸亜鉛（一級試薬）：
1、3ジフェニル-1、3プロパンジオン（一級試薬）：

3重量部、

100重量部、

50重量部、

2重量部、

0.4重量部、

0.2重量部、

0.5重量部。

亜リン酸ジエチル（一級試薬）：

②得られた練り込みシートを熱間プレスで加圧処理し、シート片（厚さ1.5mm）を得た。加圧条件は、プレス温度160℃、プレス圧100kg/cm²、プレス時間1分、プレス間隙1.5mm、処理量35gである。

③得られたシート片（20mm×20mm）を空气中180℃のオーブンに入れ、耐熱テストを行う。シート片全体が黒変した時間を耐熱時間とする。

【請求項2】 粒子表面がケイ素の水酸化物又はケイ素の酸化物もしくはケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物で被覆されている請求項1記載のMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末であって、該粒子粉末を請求項1記載の測定方法で測定した耐熱時間が4時間以上であることを特徴とするMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載のMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末からなる塩素含有樹脂安定剤。

【請求項4】 アニオンを含有したアルカリ性水溶液、マグネシウム塩水溶液及びアルミニウム塩水溶液とを混合し、該混合溶液にMgとAlの合計モル数に対してモル比で0.02～0.25の亜鉛塩水溶液を添加し、pH値が10～14であり、60～105℃の温度範囲で熟成することを特徴とする請求項1記載のMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、板面径が大きく、適度な厚みを有し、しかも、塩素含有樹脂の安定剤として好適なMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を提供するものである。

【0002】

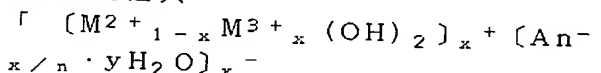
【従来の技術】周知の通り、層状化合物に、粘土鉱物等の他、種々の化合物が存在するが、その内、ハイドロタ

-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末。

①塩化ビニル樹脂中にハイドロタルサイト型粒子粉末及び添加剤を下記の組成割合で混合し、得られた混合物50gを熱間ロールを用いて練り込み、練り込みシートを得た。練り込む条件は、練り込み温度155℃、ロール間隙0.75mm、練り込み時間3minである。

ルサイト等の層状複水酸化物（Layered Double Hydroxide）は、層間に種々のイオンや分子等を挿入できる構造を有しているのでアニオン交換機能を発現させることができる。

【0003】一般に、ハイドロタルサイトの構造は、日本化学会誌、1995（8）、p622～628に記載されている通り、



ここでM²⁺は、Mg²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺などの二価金属イオン、M³⁺は、Al³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺などの三価金属イオン、An⁻は、OH⁻、Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻などのn価の陰イオンで、xは一般に0.2～0.33の範囲である。結晶構造は、正の電荷をもつ正八面体のbrucite単位が並んだ二次元基本層と負の電荷を持つ中間層からなる積層構造をとっている。」とされている。

【0004】ハイドロタルサイトは、そのアニオン交換機能を生かした様々な用途への展開、例えば、イオン交換材、吸着剤、脱臭剤等の用途に使用されてきた。また、ポリエチレン、ポリプロピレン及び塩素含有樹脂（代表例として、塩化ビニル樹脂）等の樹脂・ゴムの安定剤、更には、塗料、各種触媒、農業用フィルム、インキなど多種多様な用途に用いられている。

【0005】殊に、ハイドロタルサイト型粒子粉末の中でも、二価金属イオンとしてMg²⁺、三価金属イオンとしてAl³⁺を有するMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、安定であるため、最も注目されているものである。また、ハイドロタルサイト型粒子粉末としては、鉄系のハイドロタルサイト型粒子粉末も挙げられる（特開平9-227127号公報）が、鉄を有していることから樹脂に練り込んだ場合に着色した樹脂となり、Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末に比べて塩素含有樹脂の安定化剤として用いた場合に耐熱性が

十分とはいえないものである。

【0006】ハイドロタルサイトの製造法としては、基本層を構成する二価金属イオン及び三価金属イオンとを含む金属塩水溶液と、中間層を構成する炭酸イオンを含む炭酸塩水溶液とを混合して、温度、pH値等を制御して共沈反応により得る方法が一般的である。また、常圧での反応以外にも、オートクレーブを使用しての水熱反応により得る方法も知られている。

【0007】従来、樹脂練り込み用のハイドロタルサイト型粒子粉末としては、樹脂練り込み時の分散性を考慮して、板面径が大きく、適度な厚みを有する粒子粉末が要求されているが、板面径が大きなハイドロタルサイト型粒子粉末の製造には、水熱合成などの特殊な反応条件が必要とされている。

【0008】また、塩化ビニル樹脂等の塩素を含有した樹脂・ゴムの安定剤としてハイドロタルサイト型粒子粉末を用いる場合、耐熱性に優れた樹脂・ゴム製品を得るためには、樹脂・ゴム中に十分に分散され、且つ、塩素イオンを捕捉する能力がより高いことが必要とされている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】板面径が大きく、適度な厚みを有し、塩素含有樹脂の安定剤として好適なMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は現在最も要求されているところであるが、この要求を満たすようなMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は未だ得られていない。

ハイドロタルサイト型粒子粉末：	3重量部、
塩化ビニル樹脂（重合度1300）	
（商品名：TK-1300、信越化学製）：	100重量部、
フタル酸ジエチルヘキシル（DOP、大八化学製）：	50重量部、
ステアリン酸カルシウム（一級試薬）：	2重量部、
ステアリン酸亜鉛（一級試薬）：	0.4重量部、
1,3ジフェニル-1,3プロパンジオン（一級試薬）：	0.2重量部、
亜リン酸ジエチル（一級試薬）：	0.5重量部、

②得られた練り込みシートを熱間プレスで加圧処理し、シート片（厚さ1.5mm）を作成した。加圧条件は、プレス温度160℃、プレス圧100kg/cm²、プレス時間1分、プレス間隙1.5mm、処理量35gである。

③得られたシート片（20mm×20mm）を空気中180℃のオーブンに入れ、耐熱テストを行う。シート片全体が黒変した時間を耐熱時間とする。

【0014】また、本発明は、ケイ素の水酸化物又はケイ素の酸化物もしくはケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物で被覆されている本発明1のMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末であって、該粒子粉末を本発明1の測定方法で測定した耐熱時間が4時間以上であることを特徴とするMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉

【0010】即ち、従来の共沈反応による方法では、板面径の大きなハイドロタルサイト型粒子粉末を得ることができず、また、水熱合成などの特殊な反応条件下では板面径の大きなハイドロタルサイト型粒子粉末を得ることができるが、該粒子粉末を安定剤として用いた塩素含有樹脂の耐熱性は十分とはいえないものである。

【0011】本発明は、板面径が大きく、適度な厚みを有し、塩素含有樹脂の安定剤として好適なMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0012】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0013】即ち、本発明は、板面径が0.1～1.0μmであり、厚みが0.02～0.08μmであって、亜鉛をMg及びA1の合計モル数に対してモル比で0.0010～0.0080含有しているMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末であって、該粒子粉末を下記測定方法で測定した耐熱時間が4時間以上であることを特徴とするMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末である（本発明1）。

①塩化ビニル樹脂中にハイドロタルサイト型粒子粉末及び添加剤を下記の組成割合で混合し、得られた混合物50gを熱間ロールを用いて練り込み、練り込みシートを得た。練り込む条件は、練り込み温度155℃、ロール間隙0.75mm、練り込み時間3minである。

3重量部、
100重量部、
50重量部、
2重量部、
0.4重量部、
0.2重量部、
0.5重量部、

末である（本発明2）。

【0015】また、本発明は、本発明1又は本発明2のMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末からなる塩素含有樹脂安定剤である。

【0016】また、本発明は、アニオンを含有したアルカリ性水溶液、マグネシウム塩水溶液及びアルミニウム塩水溶液とを混合し、該混合溶液にMgとA1の合計モル数に対してモル比で0.02～0.25の亜鉛塩水溶液を添加し、pH値が10～14であり、60～105℃の温度範囲で熟成することを特徴とする本発明1のMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の製造法である。

【0017】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0018】先ず、本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末について述べる。

【0019】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、板状であって、板面径が0.1~1.0 μ m、厚みが0.02~0.08 μ mである。

【0020】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の板面径が0.1 μ m未満の場合には、樹脂に練り込む際の分散性が不十分である。1.0 μ mを超える場合には、工業的に生産することが困難である。好ましくは0.2~0.8 μ mである。

【0021】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の厚みが0.02 μ m未満の場合には、樹脂に練り込む際の分散性が不十分である。0.08 μ mを超える場合には、工業的に生産することが困難である。好ましくは0.025~0.075 μ mである。

【0022】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、亜鉛をMg及びA1の合計モル数に対してモル比で0.0010~0.0080含有する。好ましくは、0.0010~0.0070含有する。

【0023】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の亜鉛含有量が、Mg及びA1の合計モル数に対してモル比で0.0010未満の場合及び0.0080を超える場合には、Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の板面径を十分に大きくすることができない。

【0024】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、該粒子粉末を塩化ビニル樹脂100重量部に対して3重量部混合して作成した樹脂シートを180℃で加熱した場合の耐熱時間が4時間以上である。

【0025】この耐熱時間が4時間未満のものは、塩素含有樹脂の安定剤とした場合に該樹脂の耐熱性が十分とは言えないものとなる。好ましくは5~16時間のものである。

【0026】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の組成式は下記の通りである。

【0027】 $[Mg_x Zn_y] \cdot Al_z \cdot (OH)_2 \cdot A^{n-}_p \cdot mH_2O$

$0.2 \leq z/(x+z) \leq 0.6$ 、

$0.0010 \leq y/(x+z) \leq 0.0080$ 、

$x+y+z=1$

$p=(2(x+y-1)+3z)/n$ 、

A: n価のアニオン、 $m>0$ 。

【0028】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末のMgとA1含有量の割合は、 $Al/(Mg+Al)=z/(x+z)$ とした場合に、 $z/(x+z)$ は0.2~0.6である。 $z/(x+z)$ が0.2未満の場合(Mg:A1=4:1)及び0.6を超える場合(Mg:A1=2:3)には、ハイドロタルサイト型粒子粉末の単相が得られにくい。 $z/(x+z)$ の好ましい範囲は、0.2~0.56である。

z)の好ましい範囲は、0.2~0.56である。

【0029】なお、x、y及びzの合計は1である。

【0030】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末に含有されているアニオン(A^{n-})の種類は、水酸イオン(OH^-)、炭酸イオン(CO_3^{2-})及び硫酸イオン(SO_4^{2-})などであり、特に好ましくは、炭酸イオンである。

【0031】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、板状比(板面径/厚み)が2~15が好ましく、より好ましくは2~13であり、BET比表面積値は8~90 m^2/g が好ましく、より好ましくは、8~70 m^2/g であり、粉体pH値が9.0~11.0、より好ましくは9.0~10.5である。

【0032】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、必要により、粒子表面がケイ素の水酸化物又はケイ素の酸化物もしくはケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物によって被覆されていてもよい。本発明に係るケイ素化合物で被覆されたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を塩素含有樹脂安定剤として用いた場合には、塩素含有樹脂中により均一に分散し、塩素イオンを捕捉する能力がより向上し、樹脂の安定性及び耐熱性もより向上する。

【0033】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の粒子表面のケイ素の水酸化物等による被覆量は、Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末に対してSiO₂換算で0.05~50重量%が好ましく、より好ましくは0.05~45重量%である。ケイ素化合物の被覆量が0.05重量%未満の場合には、ケイ素化合物による被覆効果が得られない。50重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に被覆する意味がない。

【0034】本発明に係るケイ素化合物の水酸化物等で表面被覆されているMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、表面被覆されていない本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末とほぼ同程度の板面径、厚み、板状比及びBET比表面積値を有している。

【0035】本発明に係るケイ素化合物の水酸化物等で表面被覆されているMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、粉体pH値が8.0~10.5が好ましく、より好ましくは8.0~10.0であり、表面被覆されていない本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末に比べて粉体pH値が低下する。

【0036】本発明に係るケイ素の水酸化物等で表面被覆されたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、該粒子粉末を塩化ビニル樹脂100重量部に対して3重量部混合した作成した樹脂シートを180℃で加熱した場合の耐熱時間が4時間以上である。より好ましくは、5~20時間である。

【0037】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサ

イト型粒子粉末又はケイ素化合物によって表面被覆されたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を塩素含有樹脂安定剤として用いる場合の混合割合は、塩素含有樹脂100重量部に対して、Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末が0.5~10重量部である。混合割合が0.5重量部未満の場合には、樹脂の耐熱性向上効果が期待できず、10重量部を超える場合には、耐熱性向上の効果が飽和するため必要以上に添加する意味がない。好ましくは1~6重量部である。

【0038】次に、本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の製造法について述べる。

【0039】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、アニオンを含有したアルカリ性水溶液とマグネシウム塩水溶液とアルミニウム塩水溶液とを混合し、混合水溶液に亜鉛塩水溶液を添加し、pH値が10~14、60~105℃の温度範囲で、2~24時間熟成することにより得ることができる。

【0040】本発明におけるアニオンを含むアルカリ性水溶液としては、アニオンを含む水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液が好ましい。

【0041】アニオンを含む水溶液としては、炭酸ナトリウム水溶液が好ましい。

【0042】水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

【0043】本発明におけるマグネシウム塩水溶液としては、硫酸マグネシウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液及び硝酸マグネシウム水溶液などを使用することができ、好ましくは硫酸マグネシウム水溶液、塩化マグネシウム水溶液である。

【0044】本発明におけるアルミニウム塩水溶液としては、硫酸アルミニウム水溶液、塩化アルミニウム水溶液及び硝酸アルミニウム水溶液などを使用することができ、好ましくは硫酸アルミニウム水溶液、塩化アルミニウム水溶液である。

【0045】本発明における亜鉛塩水溶液としては、硫酸亜鉛水溶液、塩化亜鉛水溶液、硝酸亜鉛水溶液などを使用することができ、好ましくは硫酸亜鉛水溶液、塩化亜鉛水溶液である。

【0046】アニオンを含有するアルカリ水溶液、マグネシウム塩水溶液、アルミニウム塩水溶液及び亜鉛塩水溶液の混合順序は、特に限定されるものではなく、また、各水溶液を同時に混合してもよい。好ましくは、アニオンを含有するアルカリ水溶液に、あらかじめマグネシウム塩水溶液、アルミニウム塩水溶液及び亜鉛塩水溶液を混合した水溶液を添加する。

【0047】また、各水溶液を添加する場合には、該水溶液を一度に添加する場合、2回以上に分割して添加する場合又は連続的に滴下する場合のいずれで行ってもよい。

【0048】亜鉛塩水溶液の添加量は、Mg及びAlの

合計モル数に対してモル比で0.02~0.25であり、好ましくは0.03~0.20である。

【0049】本発明におけるアニオンを含有するアルカリ水溶液、マグネシウム塩水溶液、アルミニウム塩水溶液及びカルシウム塩水溶液を混合した反応溶液中の濃度は、マグネシウム塩は0.1~1.5mol/lが好ましく、より好ましくは0.1~1.2mol/l、アルミニウム塩は0.03~1.0mol/lが好ましく、より好ましくは、0.04~0.8mol/l、亜鉛塩は0.002~0.25mol/lが好ましく、より好ましくは、0.002~0.20mol/l、アニオンは0.05~1.4mol/lが好ましく、より好ましくは、0.06~1.2mol/l、水酸化アルカリ水溶液は0.5~8mol/lが好ましく、より好ましくは0.8~6mol/lである。

【0050】本発明における熟成反応中の温度は60~105℃であり、好ましくは80~105℃である。60℃未満の場合にもハイドロタルサイト型粒子粉末は生成するが、板面径の大きなハイドロタルサイト型粒子粉末を得ることができない。105℃を越える場合には、オートクレーブ等の耐圧容器が必要となり経済的ではない。

【0051】本発明における熟成反応中のpH値は10~14であり、好ましくは11~14である。pH値が10未満の場合、板面径が大きく、適度な厚みを有したハイドロタルサイト型粒子粉末が得られない。

【0052】本発明における熟成反応の反応時間は2~24時間が好ましい。熟成時間が2時間未満の場合には、板面径が大きく、適度な厚みを有したハイドロタルサイト型粒子粉末が得られ難い。24時間を超える熟成は経済的ではない。

【0053】熟成反応終了後においては、常法により水洗、乾燥をすれば、Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末が得られる。

【0054】次に、ケイ素の水酸化物等で表面被覆されたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の表面被覆処理は、本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、ケイ素化合物を添加して水懸濁液の温度を20~90℃に調整して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後に水懸濁液のpH値を調整することにより、前記Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の粒子表面を、ケイ素の水酸化物又はケイ素の酸化物もしくはケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物で被覆し、次いで、分別、水洗、乾燥、粉碎する。

【0055】ケイ素化合物としては、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ等が使用できる。好ましくは3号水ガラスである。

【0056】ケイ素化合物の添加量は、Mg-A1系ハ

イドロタルサイト型粒子粉末に対し、 SiO_2 換算で 0.05~50.00 重量%である。0.05 重量%未満である場合には、粒子表面に充分量のケイ素の水酸化物等を被覆することが困難である。50.00 重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。

【0057】また、上記の粒子表面にケイ素の水酸化物等が被覆されている Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ロジンなどを用いて更に被覆してもよい。

【0058】

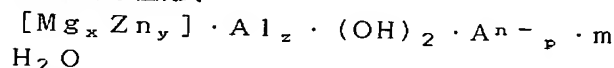
【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0059】ハイドロタルサイト型粒子粉末の板面径は電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示したものである。

【0060】ハイドロタルサイト型粒子粉末の粒子の厚みは、「X線回折装置 RAD-2A (理学電機 (株) 製) (管球: Fe、管電圧: 40kV、管電流: 20mA、ゴニオメーター: 広角ゴニオメーター、サンプリング幅: 0.010°、走査速度: 0.5°/min、発散スリット: 1°、散乱スリット: 1°、受光スリット: 0.30mm) を使用し、ハイドロタルサイト粒子の (003) 結晶面の回折ピーク曲線から、シェラーの式を用いて計算した値で示したものである。

【0061】ハイドロタルサイト型粒子粉末の同定は X 線回折測定で行った。X 線回折測定は、前記 X 線回折装置を使用し、回折角 2θ が 5~90° で測定した。

【0062】Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末における組成式



における指数 x 、 y 及び z は、Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末を酸で溶解し、「プラズマ発光分光分析装置 SPS4000 (セイコー電子工業 (株))」で測定して求めた。

【0063】なお、アニオン (A^{n-}) として CO_3^{2-} を用いた場合の炭素含有量 (重量%) は、カーボン・サルファーアナライザー: EMIA-2200 (HORIBA 製) により測定した。

【0064】Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末の粒子表面に存在する Si 量は、「蛍光 X 線分析装置 3063M 型 (理学電機 (株) 製)」を使用し、JIS K0119 の「蛍光 X 線分析通則」に従って測定した。

【0065】粉体 pH 値は、試料 5g を 300ml の三角フラスコに秤取り、煮沸した純水 100ml を加え、加熱して煮沸状態を約 5 分間保持した後、栓をして常温まで放冷し、減量に相当する水を加えて再び栓をし

て 1 分間振り混ぜ、5 分間静置した後、得られた上澄み液の pH 値を JIS Z 8802-7 に従って測定し、得られた値を粉体 pH 値とした。

【0066】Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末の塩化ビニル樹脂中の耐熱時間は前記の方法で評価した。

【0067】<Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末の製造> CO_3^{2-} イオン濃度が 0.875mol/l の炭酸ナトリウム水溶液 500ml と 5.308mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 3l (pH 値=14.2) を混合し、60℃ に保持して、反応容器中で攪拌しておく。これに 3.75mol/l の硫酸マグネシウム水溶液 500ml と 0.625mol/l の硫酸アルミニウム水溶液 500ml の混合溶液を添加した後、0.75mol/l の硫酸亜鉛水溶液 200ml を添加し、全量を 5l とした。反応容器内を攪拌しながら pH 値が 12.4、95℃ で 18 時間熟成して白色沈殿物を生成した。この白色沈殿物を濾過、水洗の後、60℃ にて乾燥することにより白色粒子粉末を得た。この白色粒子粉末を同定した結果、ハイドロタルサイト型粒子粉末であることが認められた。

【0068】得られた Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、平均板面径が 0.30 μm 、厚みが 0.0510 μm であり、BET 比表面積が 14.6 m^2/g 、粉体 pH 値が 9.3 であった。

【0069】上記 Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末 3 重量部を上記組成割合で混合し練り込みシートを作成した。得られたシート片の 180℃ での耐熱時間は 6 時間であった。

【0070】

【作用】本発明において重要な点は、共沈反応において亜鉛塩水溶液を特定量添加することにより、常圧下で板面径が大きく、適度な厚みを有する Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末が得られる点である。

【0071】板面径の大きな Mg-A1 系ハイドロタルサイト型粒子粉末が得られる理由は未だ不明であるが、本発明者は、亜鉛塩水溶液を添加することによって、大きなイオン半径を有する亜鉛が Mg-A1 層 (brucite 層) のネットワーク中に入り込むことによって、イオン半径の小さいアルミニウムがもたらす結晶構造の歪みを解消し、結晶成長を促進するものと考えている。

【0072】また、日本化学会誌、1997 (7)、p 502~507 に記載されている通り、層状水酸化亜鉛に共沈法で有機アニオンを添加すると、亜鉛イオンに有機アニオンが直接配位し層間架橋した、架橋型層状水酸化物が生成し、結晶性の高い粒子となる。本発明で、ハイドロタルサイト型粒子粉末に導入されるアニオン (水酸イオン、炭酸イオン、硫酸イオン等) は有機アニオンではないが、類似の作用が働き、c 軸方向 (板状粒子の厚み方向) の結晶成長を促進するものと考えている。

【0073】本発明に係るMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を塩素含有樹脂などの樹脂練り込み用途に用いた場合に、耐熱性が向上する理由として、本発明者は、brucite層に亜鉛が取り込まれたことによって、ハイドロタルサイト型粒子粉末がより高い塩素イオン捕捉能力を有し、塩素含有樹脂中の不安定な塩素イオンを捕捉する能力が高くなったことに起因して、樹脂の安定性が向上し、更に耐熱性も向上するものと考えている。

【0074】本発明に係る粒子表面がケイ素の水酸化物又はケイ素の酸化物もしくはケイ素の水酸化物及び酸化物で被覆されたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を塩素含有樹脂などの樹脂練り込み用途に用いた場合に、耐熱性がさらに向上する理由として、本発明者は、ハイドロタルサイト型粒子粉末の樹脂への分散性が改良され、塩素含有樹脂中により均一に分散すること及び塩素含有樹脂中の不安定な塩素イオンを捕捉する能力が向上したことによる相乗効果によって、樹脂の安定性、更には耐熱性も向上するものと考えている。また、上記被覆により、Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の表面塩基性が低下することによって、樹脂の分解が抑制され、樹脂の安定性、耐熱性が向上するものと考えている。

【0075】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0076】実施例1～8、比較例1～6

マグネシウム化合物の種類、濃度、アルミニウム化合物の種類、濃度、炭酸ナトリウム塩の濃度、アルカリ水溶液の濃度、亜鉛塩の添加量及び熟成温度を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にしてMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を得た。なお、比較例6はオートクレーブを使用してMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を得た。

【0077】実施例9

実施例1で得られたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を含有する懸濁液（濃度：56.7g/l）を加熱して70℃とし、3号水ガラス8.9gを徐々に加え、添加終了後、60分間熟成した。次いで、濾別、水洗、乾燥、粉碎して、粒子表面がケイ素の水酸化物等で被覆されたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を得た。

【0078】実施例10、11

Mg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末、3号水ガラスの添加量を変化させた以外は、実施例9と同様にして、粒子表面がケイ素の水酸化物等で被覆されたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末を得た。

【0079】このときの製造条件を表1、2に、得られたMg-A1系ハイドロタルサイト型粒子粉末の諸特性を表3に示した。

【0080】

【表1】

実施例 及び 比較例	Mg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末の製造											
	反応容量	Mg化合物		Al化合物		Na ₂ CO ₃ 濃度	NaOH 濃度	Zn 添加量 Zn/(Mg+Al)	Zn濃度	熟成温度 (℃)	熟成中の 懸濁液のpH	熟成時間 (hr)
		種類	濃度	種類	濃度							
	(l)		(mol/l)		(mol/l)	(mol/l)	(mol/l)	(mol比)	(mol/l)	(℃)	(-)	(hr)
実施例1	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.175	0.05	0.025	95	12.4	18
実施例2	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	2.675	0.05	0.025	80	11.5	8
実施例3	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.225	0.10	0.05	95	12.2	18
実施例4	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.145	0.04	0.02	95	12.1	18
実施例5	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.325	0.20	0.10	95	12.4	18
実施例6	5.0	MgSO ₄	0.400	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.050	0.0700	3.150	0.05	0.025	95	12.0	18
実施例7	5.0	MgSO ₄	0.250	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.125	0.1150	3.255	0.05	0.025	95	11.8	18
実施例8	5.0	MgCl ₂	0.375	AlCl ₃	0.125	0.0975	3.175	0.05	0.025	95	12.3	18
比較例1	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.125	0	0	95	12.5	18
比較例2	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.130	0.01	0.005	95	12.2	18
比較例3	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.425	0.30	0.15	95	12.0	18
比較例4	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.175	0.05	0.025	50	11.9	18
比較例5	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	1.275	0.05	0.025	95	8.5	18
比較例6	5.0	MgSO ₄	0.375	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.0625	0.0875	3.125	0	0	150	12.2	18

【0081】

【表2】

実施例 及び 比較例	粒子表面がケイ素の水酸化物等で被覆されたMg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末の製造					
	使用したMg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末	Si化合物		反応容量 (g)	製造液中のハイドロタルサイト型粒子粉末の固相分濃度 (g/l)	熟成温度 (°C)
		種類	ハイドロタルサイト型粒子粉末に対する添加量 (wt%)			熟成時間 (min)
実施例9	実施例1のMg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末	3号水ガラス	3.0	1.5	56.7	70
実施例10	実施例1のMg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末	3号水ガラス	10.0	1.5	56.7	70
実施例11	実施例2のMg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末	3号水ガラス	30.0	1.5	55.3	70

【0082】

【表3】

実施例 及び 比較例	Mg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末の特性											
	板面径 (μm)	厚み (μm)	板状比 (%)	比表面積 (m^2/g)	結晶相	組成 $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z(\text{OH})_w\text{Ap}\cdot n\text{H}_2\text{O}$			Zn含有量 $w/(x+y)$	Al含有量 $z/(x+z)$	炭素含有量 (wt%)	ケイ素含有量 (SiO_2 換算) (wt%)
						x	y	z				
実施例1	0.30	0.0510	5.9	14.5	ハイドロタルサイト	0.760	0.0013	0.239	0.0013	0.239	2.190	—
実施例2	0.20	0.0312	6.4	47.5	ハイドロタルサイト	0.760	0.0012	0.239	0.0012	0.239	2.222	—
実施例3	0.78	0.0645	12.1	10.5	ハイドロタルサイト	0.748	0.0018	0.250	0.0018	0.250	2.246	—
実施例4	0.25	0.0492	5.3	17.5	ハイドロタルサイト	0.750	0.0010	0.240	0.0010	0.241	2.111	—
実施例5	0.22	0.0410	5.4	35.7	ハイドロタルサイト	0.730	0.0030	0.245	0.0030	0.245	2.172	—
実施例6	0.24	0.0333	7.2	40.1	ハイドロタルサイト	0.816	0.0012	0.183	0.0012	0.183	2.169	—
実施例7	0.23	0.0209	7.7	56.3	ハイドロタルサイト	0.618	0.0010	0.461	0.0013	0.481	2.117	—
実施例8	0.25	0.0508	6.5	12.2	ハイドロタルサイト	0.761	0.0012	0.238	0.0012	0.238	2.210	—
実施例9	0.30	0.0510	5.9	15.2	ハイドロタルサイト	0.760	0.0013	0.239	0.0013	0.239	2.185	0.12
実施例10	0.30	0.0510	5.9	14.9	ハイドロタルサイト	0.760	0.0013	0.239	0.0013	0.239	2.185	0.55
実施例11	0.20	0.0312	6.4	43.3	ハイドロタルサイト	0.760	0.0012	0.239	0.0012	0.239	2.195	5.38
比較例1	0.07	0.0125	5.6	85.5	ハイドロタルサイト	0.748	0	0.252	0	0.252	2.148	—
比較例2	0.06	0.0136	4.3	90.3	ハイドロタルサイト	0.751	0.0003	0.249	0.0003	0.249	2.008	—
比較例3	0.09	0.0222	4.1	81.5	ハイドロタルサイト ZnO	—	—	—	—	—	2.140	—
比較例4	0.08	0.0166	4.8	108.7	ハイドロタルサイト	0.739	0.0012	0.240	0.0012	0.240	2.123	—
比較例5	0.06	0.0153	3.9	103.5	ハイドロタルサイト	0.760	0.0013	0.239	0.0013	0.239	2.143	—
比較例6	0.40	0.0615	6.6	10.5	ハイドロタルサイト	0.752	0	0.248	0	0.248	2.155	—

【0083】

【発明の効果】本発明に係るMg-Al系ハイドロタルサイト型粒子粉末は、板面径が大きく、適度な厚みを有

し、塩素含有樹脂に練り込んだ場合には耐熱性が優れるため、塩素含有樹脂用の安定剤として好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08K 5/524
9/02

識別記号

F I

C08K 5/524
9/02

7-コード(参考)

(72) 発明者 山本 明典

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内Fターム(参考) 4J002 BD041 DE286 EG038 EG048
EH147 EW069 FD027 FD206
FD208 FD209